

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

RECEIVED

OCT 15 2002

TECH CENTER 1600/2900

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 24. März 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti


Rolf Hofstetter

Patentgesuch Nr. 1999 0905/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Neue Insektizide.

Patentbewerber:
Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 12.05.1999

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D

Neue Insektizide

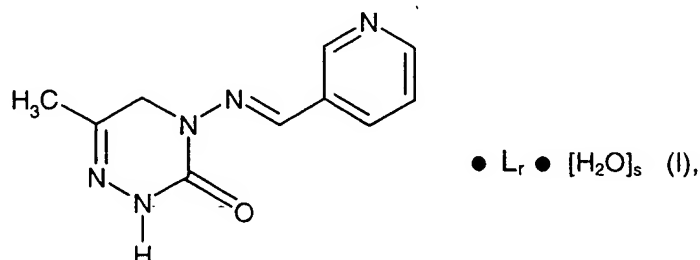
Die vorliegende Erfindung betrifft neue, insektizid wirksame Solvate von Pymetrozine, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel sowie ihre Verwendung zum Bekämpfen von tierischen Schädlingen, besonders von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina, vor allem in Nutzpflanzenkulturen.

Verschiedene Solvate, beispielsweise Hydrate, einer chemischen Verbindung können sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, die zu unvorhersehbaren Problemen bei der technischen Herstellung und Verarbeitung dieser Verbindungen führen können. Die Eigenschaften solcher Solvate haben häufig einen entscheidenden Einfluß auf die Abtrennbarkeit (Filtration), Rührbarkeit (Kristallvolumen), Oberflächenaktivität (Schäumen), Trocknungsgeschwindigkeit, Löslichkeit, Qualität, Formulierbarkeit und Lagerstabilität (z.B. Hygroskopie) von z.B. pestizid wirksamen Verbindungen. Zum Beispiel können die Mahl- und Formulierungseigenschaften sowie die Handhabbarkeit solcher pestizider Mischungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Solvatisierung völlig verschieden sein. Da in den verschiedenen Synthesestufen eines Herstellungsprozesses unterschiedliche physikalische Eigenschaften der jeweiligen Syntheseprodukte von Bedeutung sind, ist es besonders vorteilhaft, die für die jeweilige Synthesestufe optimal geeignete Solvationsform zu finden.

Pymetrozine ist beispielsweise aus US-P-4931439 bekannt, wo in Beispiel P3 die Herstellung beschrieben ist. Diesem Beispiel läßt sich jedoch nicht entnehmen, dass ein mit Ethanol, Diethylether oder Wasser solvatisiertes Produkt erhalten wurde, obwohl das Produkt im Verlauf der Herstellung mit Ethanol, Diethylether und Wasser in Berührung gekommen war. Das Produkt wurde am Schluss des Herstellungsvorganges getrocknet und in den Formulierungsbeispielen als im wesentlichen wasser- und lösungsmittelfreies Produkt eingesetzt. Zur gezielten Herstellung bestimmter Solvate entscheidende physikalische Parameter wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Druck sind in der erwähnten Patentschrift nirgends angegeben.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Solvate, vor allem Hydrate, und Salze solcher Solvate von Pymetrozine bereitzustellen, deren Eigenschaften die eingangs erwähnten Vorteile, vor allem beim Herstellen und Handhaben von pestiziden Mischungen, besonders Granulaten, zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel



worin

r und s unabhängig voneinander 0, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8 oder 12 bedeuten; und

L für Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Milchsäureethylester, Butyrolacton, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Octyl-2-pyrrolidon, N-Decyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Methylpropylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Methylenchlorid, Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether, Ethanolamin, Pyridin, Chlorbenzol, Toluol, Xylol oder Tetramethylharnstoff steht;

mit der Massgabe, dass r und s nicht gleichzeitig 0 sind,

jeweils in freier Form oder in Salzform, und ihrer Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform; ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, ihrer Salze und ihrer Tautomeren; Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen und ihren Tautomeren ausgewählt ist; und ein Verfahren zur Herstellung dieser Solvate und gegebenenfalls ihrer Salze, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und deren Verwendung.

Nachstehend wird zwischen der Verbindung der Formel (I) oder deren Salzen, worin r und s nicht gleichzeitig 0 sind, und Pymetrozine, das die solvatfreie Verbindung (worin r und s gleichzeitig 0 sind) ist, unterschieden.

Verbindungen der Formel (I), weisen ein basisches Zentrum auf, sie können daher Säure-additionssalze bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Perchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Bernstein-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkan- oder Aryl-sulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Tri-niederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin.

Bevorzugt sind dabei einerseits Salze mit Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure, andererseits die Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calcium-, besonders bevorzugt Natriumsalze. Andererseits ist auch die Verbindung der Formel (I) in freier Form bevorzugt.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß L Methanol bedeutet; insbesondere worin L Methanol und s 0 ist.

Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß r 0 bedeutet und s 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8 oder 12; vor allem 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5 oder 6; vor allem 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 oder 4; besonders bevorzugt 2 oder 4, ganz besonders 2 ist.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass getrocknetes, wasser- und lösungsmittelfreies Pymetrozine in der Lage ist, aus der Atmosphäre oder beim Mischen oder Mahlen Wasser oder ein Lösungsmittel reversibel aufzunehmen. Beipielsweise gibt wasserhaltiges Pymetrozine bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter etwa 10 % Wasser vollständig ab und nimmt wieder 16 bis 17 Gew.% Wasser bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von zwischen 60 % und 70 % auf. Der erwähnte Wassergehalt von 16 bis 17 Gew.% entspricht dem Dihydrat, welches ein besonders bevorzugter erfindungsgemässer Gegenstand ist. Auch pestizide Formulierungen, welche wasser- und lösungsmittelfreies Pymetrozine enthalten, nehmen aus der Luft beim Stehen bei genügend hoher Luftfeuchtigkeit meist Wasser auf. Diese Wasseraufnahme von Formulierungen, vor allem von wasserdispergierbaren Pulvern und Granulaten, kann zu Problemen beim Verarbeiten der pestiziden Mischungen führen, welche nicht auftreten, wenn Pymetrozine in Form eines definierten Solvates entweder in den Produktionsprozess der pestiziden Mischung eingeführt wird oder während des erwähnten Produktionsprozesses in geeigneter Weise erzeugt wird. Beispielsweise müssen solche Formulierungen nicht mehr in luftdichten Behältern aufbewahrt werden und einmal geöffnete Behälter müssen nicht wieder dicht verschlossen werden um die Ware nicht klebrig werden zu lassen.

Der Schmelzpunkt von wasser- und lösungsmittelfreiem Pymetrozine ist in US-P-4931439, Beispiel P3, mit 227-228 °C angegeben. Es wurde nun gefunden, dass eine Probe, welche etwa 12% Wasser enthält einen scharfen Schmelzpunkt bei ungefähr 140°C aufweist, was auf eine definierte hydratisierte Form hinweist.

Ein gewünschtes Solvat kann vor dem Zusammenbringen der Aktivsubstanz mit den Formulierungshilfstoffen oder als Alternative während des Formulierungsvorganges durch geeignetes in Kontakt bringen mit der gewünschten Menge eines bestimmten Lösungsmittels beziehungsweise mit Wasser hergestellt werden. Es sind also verschiedene Verfahren zur gezielten Herstellung solcher Solvate und von pestiziden Mischungen, welche solche Solvate enthalten, einsetzbar. Wasser- und lösungsmittelfreies Pymetrozine kann etwa in einer Mischapparatur in einer Atmosphäre mit einem definierten Wasser- oder Lösungsmittelgehalt so lange bewegt oder gemahlen werden, bis sich die gewünschte Form ergibt. Oder es kann stark wasser- oder lösungsmittelhaltiges Pymetrozine, das etwa aus einem Produktionsprozess anfällt oder das hergestellt wurde, indem im wesentlichen

lösungsmittel- und wasserfreies Pymetrozine gezielt mit einer grösseren Menge an Lösungsmittel oder Wasser versetzt wurde, in einer Trocknungsapparatur auf den gewünschten Gehalt an Solvatationsmittel getrocknet wird. Diese Verfahren zur Herstellung von Solvaten, insbesondere von Hydraten, von Pymetrozine bilden daher einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Für die Verbindungen der Formel (I) geeignete Formulierungen sind beispielsweise in US-P-4931439 beschrieben. Sie sind alle dadurch gekennzeichnet, dass sie kein Pymetrozine in solvatisierter Form enthalten. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. einen Wirkstoff der Formel (I) und ein oder mehrere feste und/oder flüssige Formulierungshilfsstoffe enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen sind ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung. Sie werden beispielsweise in an sich bekannter Weise hergestellt, etwa durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffes der Formel (I) mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Eine alternative, neue Herstellungsmethode besteht darin, dass man das Solvatationsmittel während des Formulierungsvorganges zugibt, das Solvat also während des Formulierungsprozesses bildet. Dieses Vorgehen kann bei gewissen Mischungen eine bedeutende Erleichterung des Produktionsprozesses bewirken.

Es können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in US-P-4931439 angegeben. Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel (I) nichtionogene, kationen- und/oder anionenaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in US-P-4931439 aufgezählt.

Die erfindungsgemässen insektiziden und akariziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 1 bis 95 Gew.-% Verbindung der Formel (I), 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, feste oder flüssigen Formulierungshilfsstoffe und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, Tenside. Ebenfalls bevorzugt sind

insektizide und akarizide Formulierungen, welche 0,1 bis 94 Gew%, insbesondere 0,1 bis 90 Gew.-% Pymetrozine, 5 bis 30 Gew.-% Solvatationsmittel, 1 bis 94,9, insbesondere 5 bis 90 Gew.-%, feste oder flüssigen Formulierungshilfsstoffe und 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, Tenside enthalten.

Vor allem bevorzugt sind Granulate, welche 3 bis 5 Gew%, oder solche, welche 30 bis 50 Gew% Pymetrozine enthalten, sowie wasserdispergierbare Pulver, welche 25 bis 50 Gew% Pymetrozine enthalten.

Ebenfalls bevorzugt sind Granulate, welche 8 bis 40 Gew.%, besonders 8 bis 12 Gewichtsprozent Wasser und 40 bis 60 Gewichtsprozent Pymetrozine, besonders 50 Gewichtsprozent Pymetrozine enthalten.

Weiterhin bevorzugt sind benetzbare Pulver, welche 4 bis 20 Gew.%, besonders 5 bis 10 Gew. % Wasser und 20 bis 30 Gew. % Pymetrozine, besonders 25 Gew. % Pymetrozine enthalten.

Es muss bei den Angaben der Wassergehalte beachtet werden, dass die Formulierungshilfsstoffe selbst einen gewissen Restgehalt an Wasser aufweisen. Deshalb sind die tatsächlich ermittelten Wassergehalte der Formulierungen im allgemeinen etwas höher als es sich rechnerisch aus der Zusammensetzung der Hydrate ergibt. Im allgemeinen sind die gemessenen Prozentgehalte 1 bis 5 Gew. % höher als es sich aus der Berechnung ergibt.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Wirkungsverstärker, Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

Die Wirkstoffe der Formel (I) werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,005 bis 0,30 kg/ha eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der

Kulturpflanze und des Schädlings sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Mittel, welche die Verbindungen der Formel (I) enthalten, zeichnen sich durch insektizide Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis befähigen. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Pestizide tolerant gemacht worden sind. Schädlinge, vor allem Insekten und Vertreter der Ordnung Akarina, welche mit den erfindungsgemässen Formulierungen bekämpft werden können, sind beispielsweise in US-P-931439 und in US-P-46145 beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele:

% - Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozente

<u>Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
Pymetrozine-Methanolat	2.5 %	4.0 %	0.5 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 Mol EO)	5 %	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 Mol EO)	-	4 %	4 %
Milchsäure	80 %	71 %	-
Ameisensäure	-	-	64.5 %
N-Octylpyrrolidon	7.5 %	5 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>Beispiel F2: Lösungen</u>	a)	b)	c)
Pymetrozine-Trihydrat	30 %	20 %	10 %
Ameisensäure	70 %	-	-

- 8 -

Essigsäure	-	80 %	-
Milchsäure	-	-	90 %

Beispiel F3: Lösungen

	a)	b)	c)
Pymetrozine-Methanolat	30 %	20 %	10 %
Ameisensäure	70 %	-	-
Essigsäure	-	80 %	-
Milchsäure	-	-	90 %

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

Beispiel F4: Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Pymetrozine * CH ₃ OH	5 %	3 %	2.5 %
Hochdisperse Kieselsäure	6 %	5 %	4 %
Polyethylenglykol 300	5 %	4 %	3 %
Calciumcarbonat	84 %	88 %	90.5 %

Der Wirkstoff wird in Polyethylenglykol 300 angeschlämmt, auf den Träger aufgesprüht und die Granulate anschliessend mit der Kieselsäure abgepudert.

Beispiel F5: Stäubemittel

	a)	b)
Pymetrozine-Dihydrat	2 %	5 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	-
Kaolin	-	90 %

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff und anschliessendes Mahlen erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Beispiel F6: Spritzpulver

	a)	b)	c)
Pymetrozine-Monohydrat	25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	-	8 %
Na-Laurylsulfat	3 %	-	-

Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	8 %
Octylphenolpolyethylenglykolether (7-8 Mol EO)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	9 %
Kaolin	62 %	27 %	-

Die Wirkstoffe werden mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Beispiel F7: Sprühgranulat

	a)	b)	c)
Pymetrozine-Dihydrat	30 %	40 %	85 %
Na-Ligninsulfonat	30 %	30 %	12.8 %
Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natrium	5 %	-	2.0 %
Blockpoly-oxalkylat	5 %	7.5 %	-
Polymerer org. Träger	5 %	-	-
Entschäumer	0.1 %	0.2 %	0.2 %
Kaolin	24.9 %	-	-
Talk	-	22.3 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

Beispiel F8: Suspensions-Konzentrat

Pymetrozine-Tetrahydrat	40 %
Propylenglykol	5 %
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol EO)	6 %
Tristyrylphenolpolyglykoletherphosphat-Triethanolamin	7 %
Heteropolysaccharid	1 %
1,2-Benzisothiazol-3-on	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75 %igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	40 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Beispiel F9: Herstellung eines wasserdispergierbaren Granulats der Verbindung der Formel I):

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

60 %	Pymetrozine
5 %	Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
10 %	Natriumlignosulfonat
5 %	Natriumsulfat
15 %	polymerer organischer Träger
0,1 %	Perfluoralkylphosphorsäure
4.9 %	Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 35 - 45 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach dem Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von 8 - 12 % siebt man das erhaltene Granulat auf eine definierte Korngröße. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel (I) in hydratisierter Form enthalten.

Beispiel F10: Herstellung eines wasserdispergierbaren Granulats der Verbindung der Formel (I)

Folgende Stoffe werden vermischt:

50 %	Pymetrozine
5 %	Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
15 %	Natriumlignosulfonat
5 %	Natriumsulfat
15 %	polymerer organischer Träger
0,1 %	Perfluoralkylphosphorsäure
9.9 %	Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 50 bis 70 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach dem Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte

von 8 - 12 % siebt man das erhaltene Granulat auf eine definierte Korngröße. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel (I) in hydratisierter Form enthalten.

Herstellungsbeispiele von Solvaten der Formel (I) und von Formulierungen, welche Solvate enthalten:

Beispiel H1: Herstellung der Verbindung der Formel (I), worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

Pymetrozine wird in einem geschlossenen Gebinde mit kontrollierter Luftfeuchtigkeit von über 70 % rel. Feuchte über einen Zeitraum von mehreren Tagen gelagert.

Beispiel H2: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

In einem Mischer wird unter Kühlung eine definierte Wassermenge (16 % bezogen auf Pymetrozine) gleichmässig auf den Wirkstoff aufgesprüht und das Pulver anschliessend bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur langsam gerührt.

Beispiel H3: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

In einem schnelllaufendem Mischer wird eine definierte Wassermenge gleichmässig auf eine Mischung aus Wirkstoff und Formulierungshilfsstoffen aufgesprüht und das Pulver nach einer Zwischenlagerung zur Endformulierung weiterverarbeitet.

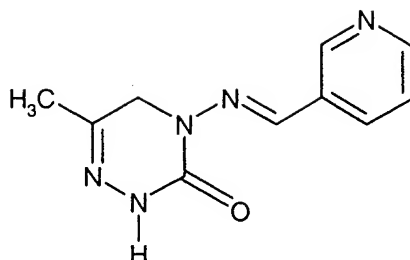
Beispiel H4: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin r für 0 und s für 2 steht (Dihydrat von Pymetrozine):

In einem Rührkessel wird Pymetrozine im Beisein der restlichen Formulierungskomponenten in Wasser angeschlämmt und der Slurry anschliessend im Luftstrom fein versprüht und bis auf eine Restfeuchte von 5 - 15 % getrocknet.

Beispiel H5: 0.5 g Pymetrozine werden in 2,5 g Wasser während 9 Tagen bei 25 °C gerührt; dann wird die Suspension filtriert. Man erhält das Dihydrat, welches in der Thermogravimetrie einen Gewichtsverlust von 12 Gew. % zeigt.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel



worin

r und s unabhängig voneinander 0, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8 oder 12 bedeuten; und

L für Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Milchsäureethylester, Butyrolacton, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Octyl-2-pyrrolidon, N-Decyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Methylpropylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Methylenchlorid, Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether, Ethanolamin, Pyridin, Chlorbenzol, Toluol, Xylol oder Tetramethylharnstoff steht;

mit der Massgabe, dass r und s nicht gleichzeitig 0 sind,

jeweils in freier Form oder in Salzform, und ihre Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

2. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L Methanol bedeutet.

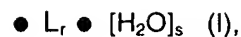
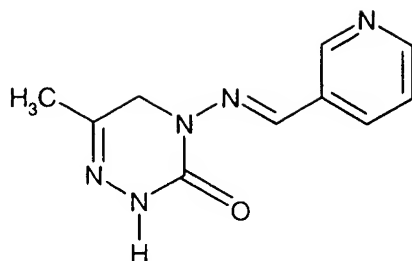
3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß r für 0 und s für 2 steht.

4. Pestizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) und einen oder mehrere Zusatzstoffe enthält.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel (I), oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer pestizid wirksamen Menge auf die Schädlinge oder deren Lebensraum appliziert.
6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) und pestiziden Mischungen, welche eine Verbindung der Formel (I) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die nicht solvatisierte pestizid aktive Verbindung oder die Mischung, welche die nicht solvatisierte pestizid aktive Verbindung enthält, mit dem Solvatationsmittel in Berührung bringt.
7. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 4 zur Bekämpfung von Schädlingen .

Zusammenfassung:

Verbindungen der Formel



worin

r und s unabhängig voneinander 0, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8 oder 12 bedeuten; und

L für Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Ethylenglycol, Glycerin, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Milchsäureethylester, Butyrolacton, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Octyl-2-pyrrolidon, N-Decyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Methylpropylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Methylenchlorid, Trichlormethan, Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether, Ethanolamin, Pyridin, Chlorbenzol, Toluol, Xylol oder Tetramethylharnstoff steht;

mit der Massgabe, dass r und s nicht gleichzeitig 0 sind,

jeweils in freier Form oder in Salzform, und ihrer Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform; ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, ihrer Salze und ihrer Tautomeren; Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen und ihren Tautomeren ausgewählt ist; und ein Verfahren zur Herstellung dieser Solvate und gegebenenfalls ihrer Salze, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und deren Verwendung werden beschrieben.